

ХАРАКТЕР ФАЗОВИХ РІВНОВАГ В СИСТЕМІ Cu–Sb–Co

Гриців А.В.¹, Стрельченко Л.І.²

¹*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України*

²*Житомирський державний університет імені Івана Франка*

Термоелектричні матеріали займають незначне місце в нашому побуті, проте область їх використання в перспективі дуже широка. В природі всі процеси основані на наслідках, що виникають за рахунок різниці температур. Використання цієї різниці температур для направленої руху електронів і перетворення в електричну енергію переведе наш побут на автономне енергетичне забезпечення. Різниця температур між зовнішньою і внутрішньою стінками квартири дасть можливість з допомогою відповідних термоелектричних установок перетворити теплову енергію в електричну і використати її або для нагріву чи охолодження помешкання або акумулювати цю енергію до інших часів.

Сплави Cu-Sb-Co є одними із найбільш перспективних для використання в термоелектричних установках такого призначення. Разом з тим, до цього часу залишається недослідженою характер взаємодії в бінарних системах Cu-Sb, Cu-Co, Sb-Co та в потрібній системі Cu-Sb-Co. Контрольований синтез матеріалів може бути забезпечений лише тоді, коли послідовність технологічних операцій ґрунтується на моделі системи, що враховує декілька параметрів, зокрема характер взаємодії між компонентами, природу хімічного зв'язку та ін.

Характер взаємодії між компонентами досліджено на основі аналізу діаграм стану систем Cu-Sb, Cu-Co, Sb-Co, що дало можливість зробити висновок про фізико-хімічну поведінку сплавів потрібної системи Cu-Sb-Co.

Серед інших властивостей, для вивчення природи хімічних зв'язків сполук залучається енергетична характеристика елементів-електронегативність. На основі використання електронегативності вдалося зробити прогноз енергетичних властивостей багатьох сполук різних типів. Якщо говорити про електронегативність взагалі, то ця величина не така вже і однозначна, як це впливає із її практичного використання. Для атомів різної природи (метал-неметал) у яких властивості протилежні, на основі електронегативності можна зробити правильні висновки, тому що тонкі ефекти взаємодії пропадають у різниці двох відносно великих величин. В інтерметалічних сполуках з використання поняття електронегативності виникають проблеми, тому що ці величини для різних атомів близькі. Трудність використання електронегативності полягає в тому, що спорідненість до електрона точно вдалося визначити лише для небагатьох атомів. Крім того, було запропоновано багато (біля 20) шкал електронегативностей, в основу яких закладені різні властивості речовин (енергії зв'язку, міжатомні віддалі, дипольний момент тощо). Ці шкали дають неоднакові величини, проте розміщення елементів в порядку зростання їхньої електронегативності в основному зберігається. Використання електронегативності елементів для компонентів системи Cu-Sb-Co за даними основних шкал дає різні результати. Строго кажучи, хімічним елементам неможливо приписати постійну електронегативність. Вона залежить від того, до складу якої конкретної сполуки входить даний атом, в оточенні яких елементів він знаходиться, яку просторову конфігурацію ці атоми займають та ще від ряду інших причин. Аналіз шкал електронегативностей показує, що для характеристики стану атомів в інтерметалічних сполуках немає потреби використовувати значення електронегативностей, а можна використовувати потенціали йонізації, які з достатньою для практики точністю відомі для атомів всіх хімічних елементів.

Для атомів Co, Cu, Sb (в такому ряду атоми розміщені згідно зростання заряду ядра) перший потенціал йонізації становить відповідно 7,86; 7,724, 8,640 eV. Різниця між хімічними властивостями елементів однієї підгрупи вагома, в той же час різниця між потенціалами йонізації незначна, наприклад для атомів Fe, Co, Ni потенціали йонізації першого електрона становлять 7,90; 7,86; 7,633 eV (малі зміни приводять до великих впливів). У всіх потрібних сполуках системи Cu-Sb-Co атом Купруму буде найсильніше позбавлений електронної хмари, яка у послідовній системі зв'язків буде зміщуватися у напрямі $\text{Cu} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Sb}$

Термоелектричні матеріали повинні задовольняти ряду вимог, нерідко протирічливих: мати високі значення термоелектричної добротності, зберігати високу добротність в широкому інтервалі температур, володіти високою механічною міцністю, легко оброблятися при виготовленні зразків необхідних розмірів, бути стійкими до дії окиснювальної атмосфери, не сублімуватися і не розкладатися при підвищених температурах та ін. Найбільш важливою з цих вимог є досягнення високих значень термоелектричної добротності, від якої залежить можливість використання термоелектричного матеріалу. Фази, що утворюються в системі Cu-Sb-Co, володіють високою термоелектричною добротністю, яка визначається низькою електропровідністю та теплопровідністю, що передалося сплавам у спадок від чистої міді. Із 6 фаз, що утворюється в системі Cu-Sb, лише β -фаза топиться конгруентно, проте розкладається при охолодженні. Всі решту фази топляться інконгруентно і капризні в технологічному відношенні при їх одержанні. Система Cu-Sb технологічно складна для одержання термоелектричних матеріалів, проте з термоелектричної точки зору матеріали системи Cu-Sb перспективні для одержання термоелектричних матеріалів. Тому виникає задача стабілізації фаз, зокрема стабілізації β -фази в область низьких температур з метою забезпечення її термодинамічної стабільності при кімнатних температурах. Стабілізація δ - та η -фаз повинна протікати в

область високих температур з таким розрахунком, щоб сплави на основі цих фаз перевести до конгруентного характеру топлення і забезпечити чіткий технологічний режим їхнього одержання. В ролі стабілізатора необхідно вибрати елемент з широким спектром електронної конфігурації, щоб забезпечити широку смугу взаємодії, і саме краще в ролі таких елементів можна вибрати елементи 8В групи.

В роботі проведена оптимізації хімічного складу сплавів системи Cu-Sb-Co для виготовлення матеріалів термоелектричних пристроїв і розглянуто утворення в системі Cu-Sb-Co ізольованих фаз, що лежать за межами квазібінарних розрізів. Однофазні сплави Cu-Sb-Co синтезувати складно. З позицій контактного топлення взагалі краще синтезувати спочатку бінарні сполуки системи Cu-Sb. Контактне топлення в таких системах відіграє дуже важливу роль: за рахунок контактного топлення можливе утворення поверхневих шарів, сплав стає неоднорідним і система уводиться із заданого розрізу. В даному випадку фази значно різняться не тільки температурою топлення але і різною природою топлення (конгруентним і інконгруентним). Синтез потрібних фаз треба починати із бінарних легатур, доводити їх до ліквідуса але не перегрівати до температур, що на 40 °C перевищують температуру ліквідуса, тому що сполуки на основі Стибію, мають здатність утворювати метастабільні стани при перегріванні розплаву. Синтез матеріалів Cu-Sb-Co запропоновано технологічно здійснювати в три етапи: а) синтез бінарних фаз Cu-Sb з простих речовин; б)-синтез фази системи Sb-Co; в) синтез потрібних фаз з бінарних. Лише трьохетапний синтез у строго контрольованих температурних інтервалах допоможе одержати термоелектричні матеріали з необхідними експлуатаційними властивостями.

Таким чином, для характеристики хімічного зв'язку в бінарних інтерметалічних сполуках замість різниці електронегативностей запропоновано використовувати більш надійний енергетичний критерій хімічного зв'язку між атомами, а саме різницю потенціалів іонізації атомів. Розкрито процеси, що характеризують поведінку компонентів в системах Cu-Sb, Cu-Co, Sb-Co та проводити контрольований синтез потрібних матеріалів Cu-Sb-Co з використанням контактного топлення.